

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-223140

(P2001-223140A)

(43) 公開日 平成13年8月17日 (2001.8.17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 G 9/04	3 0 1	H 0 1 G 9/04	3 0 1 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	
C 0 8 L 65/00		C 0 8 L 65/00	
79/02		79/02	
H 0 1 G 9/028		H 0 1 G 9/02	3 3 1 H

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-30658(P2000-30658)

(22) 出願日 平成12年2月8日 (2000.2.8)

(71) 出願人 000228578

日本ケミコン株式会社

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

(72) 発明者 島田 晶弘

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

日本ケミコン株式会社内

(72) 発明者 直井 勝彦

東京都国分寺市光町2丁目17番36号

(74) 代理人 100081961

弁理士 木内 光春

Fターム(参考) 4J002 CED01 CM011 EF056 EN116

EN136 EV186 EV236 EV246

FD110 FD316

(54) 【発明の名称】 タンタル固体電解コンデンサ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 陽極酸化皮膜層と導電性ポリマー層との同時生成が可能で、優れた容量出現率が得られるタンタル固体電解コンデンサの製造方法を提供する。

【解決手段】 Ta金属(焼結体)を陽極として、対極として例えば白金、ステンレス等の金属を用い、導電性高分子のモノマーと界面活性剤を含んだ水溶液中で電解酸化を行うことにより、Ta上に誘電体酸化皮膜(Ta₂O₅)／導電性高分子膜を形成させる。そして、これに導電性ペースト等による陰極引き出しを行うことにより、タンタル固体電解コンデンサを作製する。

包袋済

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性高分子モノマーと界面活性剤を溶解した水溶液中で、タンタル焼結体を電解酸化することにより、誘電体酸化皮膜と導電性高分子を同時に形成積層することを特徴とするタンタル固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 2】 導電性高分子モノマーと界面活性剤を溶解した水溶液中で、タンタル焼結体を電解酸化することによって、誘電体酸化皮膜と導電性高分子を同時に形成してなる金属体を電極体として用いたことを特徴とするタンタル固体電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、導電性高分子を固体電解質として用いるタンタル固体電解コンデンサ及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電気機器回路のデジタル化に伴って、使用されるコンデンサも、高周波領域でのインピーダンスが低く、小型大容量のものへの要求が高まっている。このような大容量タイプのコンデンサとして、導電性高分子を固体電解質として用いる固体電解コンデンサが開発されている。

【0003】このような固体電解コンデンサに用いられるポリピロール等の導電性高分子は、電気伝導率が電解液の約 100～1000 倍と高いため、導電性高分子を用いた固体電解コンデンサは、高周波領域においても低いインピーダンスであり、さらに静電容量や正接損失の温度依存性が小さい等、優れた電気的特性を有している。

【0004】このような導電性高分子を固体電解質とするアルミ固体電解コンデンサは、例えば、以下のようにして製造される。すなわち、アルミニウムをアジピン酸アンモニウム水溶液等の電解液中で陽極酸化することにより誘電体であるアルミナを形成し、続いてピロール等の導電性高分子モノマーを含む電解液中で電解重合することにより、アルミナ上に導電性高分子を形成する。しかし、このような二段階の製造方法の場合、初めの工程で形成されたアルミナは絶縁性が大きいので、次の工程の電解重合による導電性高分子の形成には、例えば電解重合を -25℃～-45℃の低温で行う必要があるといった不都合があった（特開昭 62-189714 号）。

【0005】上記の問題点を解消するために、固体電解コンデンサを常温～高温で製造する方法として、例えば、特開昭 63-158829 号公報には、アルミニウムまたはタンタルの皮膜形成金属に誘電体酸化皮膜を形成し、この誘電体酸化皮膜上に酸化剤を用いて化学酸化重合した導電性高分子膜を形成し、さらにこの導電性高分子膜上に電解重合により得られるポリピロールの導電性高分子膜を積層して、二重に形成された導電性高分子膜を固体電解質として用いた固体電解コンデンサが示さ

れている。

【0006】また、特開昭 63-173313 号公報には、皮膜形成金属上に形成された誘電体酸化皮膜と、この誘電体酸化皮膜上に形成された金属または導電性を有する金属化合物の薄膜と、この金属または導電性を有する金属化合物の薄膜上に固体電解質として電解重合法により得られる導電性高分子膜を形成して成る固体電解コンデンサが示されている。さらに、特開平 1-253226 号公報には、誘電体酸化皮膜上に二酸化マンガンを形成し、この上に電解重合によって導電性高分子膜を形成してなる固体電解コンデンサが示されている。

【0007】しかしながら、これらの方法では、製造工程数が増えることに加え、化学重合を行った場合は、形成された導電性高分子の電気伝導率が電解重合により形成された導電性高分子よりも低いという欠点を有する。また、これらの方法により製造される固体電解コンデンサでは、導電性ポリマー層が酸化皮膜層の表面に層状に形成されてゆくことから、酸化皮膜層と導電性ポリマー層がうまく接着し難く、これら層間に微少な空間が形成され、これが原因で容量低下が起き易い等の問題があった。

【0008】上記の問題点を解決する手段として、特開平 8-288184 号公報には、導電性高分子モノマーと界面活性剤を溶解した水溶液中で、箔状のアルミニウムを電解することにより、アルミナと導電性高分子を同時に形成積層することを特徴とするアルミ固体電解コンデンサの製造方法が示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述したような電極が金属箔状の場合は、誘電体の面積を拡大するために、通常、金属箔にエッチング処理が施される。この場合、エッチングされた部分と金属箔の残りの芯の部分とでは、電気伝導度が異なることが知られている。また、エッチングされた金属箔の表面のエッチングの状態は完全に均一ではなく、エッチングの進んだところと、あまりエッチングされていないところとが存在するため、エッチングされた金属箔の厚み方向の電気伝導度にはムラがある。

【0010】このように、エッチングされた金属箔の電気伝導度にはムラがあるため、同時生成の際に電圧を印加した場合に、電流密度にムラが生ずる。その結果、生成する酸化皮膜と導電性高分子の量が不均一となり、酸化皮膜上に生成される導電性高分子の状態がばらつき、容量出現率が低下するという問題点があった。

【0011】本発明は、上述したような従来技術の問題点を解決するために提案されたものであり、その目的は、陽極酸化皮膜層と導電性ポリマー層との同時生成が可能で、優れた容量出現率が得られるタンタル固体電解コンデンサ及びその製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の問題点を解決すべく、タンタル焼結体を用いて導電性ポリマーと酸化皮膜の同時生成について種々検討を重ねた結果、本発明を完成するに至ったものである。すなわち、導電性高分子モノマーと界面活性剤を溶解した水溶液中で、タンタル焼結体を電解することにより、誘電体酸化皮膜と導電性高分子を同時に形成積層することができ、優れた容量出現率が得られるタンタル固体電解コンデンサを得ることができることを見出したものである。

【0013】このように、導電性高分子モノマーと界面活性剤を溶解した水溶液中で、タンタル焼結体を電解することにより、優れた容量出現率が得られるタンタル固体電解コンデンサを得ることができた理由は、焼結体の場合、エッチド箔より電流分布が均一になるため、電解重合膜を均一に形成することができるためであると考えられる。

【0014】また、導電性高分子モノマーの水溶液中に界面活性剤を存在させると、導電性高分子モノマーを中心に界面活性剤が親水基を外に向けて会合し、モノマーが親水性となり、親水性のタンタル焼結体の表面上に集合する状態となる。このようになると、タンタル焼結体の表面上にモノマーが豊富に存在する状態となり、このモノマーが高分子となったあとも、溶液中の界面活性剤が会合したモノマーがタンタル焼結体の表面に集合して、高分子の形成が進行し、誘電体酸化皮膜と導電性高分子の同時生成が良好に進行するためであると考えられる。

【0015】さらに、上述した特開昭63-173313号公報に示されたような酸化皮膜の表面に電解重合膜を形成する従来法においては、なんらかの通電手段を用いる必要があったが、特に、微小なタンタル焼結体の場合には、このような通電手段を講じることは非常に困難であった。しかし、本発明においては、直接通電によって酸化皮膜を形成すると共に電解重合膜を形成することができるので、微小なタンタル焼結体にも、容易に電解重合膜を形成することができる。

【0016】【固体電解コンデンサの製造方法】本発明の固体電解コンデンサの製造方法は、以下の通りである。Ta金属（焼結体）を陽極として、対極として例えば白金、ステンレス等の金属を用い、導電性高分子のモノマーと界面活性剤を含んだ水溶液中で電解酸化を行うことにより、Ta上に誘電体酸化皮膜（ Ta_2O_5 ）／導電性高分子膜を形成させる。そして、これに導電性ペースト等による陰極引き出しを行うことにより、タンタル固体電解コンデンサを作製する。なお、上記電解酸化の電流密度及び時間は、電解質の種類、濃度、弁金属の種類、大きさ、エッチングの状況等によって適宜選定される。

【0017】【モノマー】本発明に用いられるモノマーとしては、ピロール（Py）、アニリン（An）、チオ

フェン（Thi）、エチレンジオキシチオフェン（EDT）等が挙げられる。また、その濃度は、0.01～1M/lであることが望ましい。

【0018】【モノマーの濃度について】タンタル焼結体を用いた場合に、Py（ピロール）の濃度がTa陽極酸化に及ぼす影響について検討したところ、図1に示すような結果が得られた。すなわち、本実験はタンタル焼結体を用いて、支持電解質として0.1MSDBS（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）を用い、電解電流を1mAとした場合に、Pyの濃度を種々変え、PyとSDBSの水溶液中における電圧上昇の様子を調査したものである。具体的には、タンタル粉末を加圧、焼結して、3.8mm×3.0mm×1.5mmの焼結体を成形し、この焼結体に図1に示す条件で電流を通電した時の電圧の変化を測定したものである。

【0019】図から明らかなように、Pyを添加していないaは、電圧が直線的に上昇して、化成皮膜（酸化皮膜）のみが形成され、約4000秒後には、化成電圧が5Vの化成皮膜が形成されていることを示している。一方、Pyを30mM添加したcでは、ある程度電圧が上昇して、化成皮膜が形成された後、電圧が上昇せず、この間はPPy膜が形成されていることを示している。具体的には、化成電圧が2Vの化成皮膜が形成された後は、PPyが形成され続けていることを示している。

【0020】また、Pyを10mM添加したbでは、約6000秒後に5Vに達している。これは、化成電圧が5Vの化成皮膜が形成されたことを示し、上記のaと比較して余分にかかった約2000秒分の電流による電荷がPPyの形成に費やされたことを示している。

【0021】これらのことから、b、cにおいては、タンタル焼結体を用いて化成皮膜と固体電解質の同時生成が行われていることが分かった。なお、本発明者等は、この実験後に、b、cのタンタル焼結体を切断して内部を観察したところ、PPyが形成されていることを確認している。また、他のモノマーについても同様の検討を重ねたところ、同様の結果が得られた。

【0022】【電解質】本発明に用いられる電解質としては、アルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩等のスルホン酸系界面活性剤を適用することができる。また、その濃度は0.01～1M/lであることが望ましい。なお、上記の界面活性剤の他にも、以下に記載するアニオン性界面活性剤または両イオン性界面活性剤を用いることができ、これらの界面活性剤は単独で、または二種以上混合して用いられる。

【0023】アニオン性界面活性剤としては、デシルスルホン酸、ドデシルスルホン酸などのアルキルスルホン酸類；オクチルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、トリデシルベンゼンスルホン酸などのベンゼン環に付しているアルキル基の炭素数が8～23のア

ルキルベンゼンスルホン酸類；アルキルナフタレンスルホン酸、硫酸ドデシル、硫酸テトラデシル、硫酸ヘキサデシルなどの硫酸モノエステル類、デカン酸、ドデカン酸、ペルフルオロヘキサノ酸、ペルフルオロオクタン酸、2-スルホナトテトラデカン酸などのカルボン酸類の塩が用いられる。

【0024】塩を形成するカチオンとしてはナトリウムイオン、リチウムイオン、カリウムイオンなどのアルカリ金属イオン類、テトラメチルアンモニウムイオン、トリエチルメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどの四級アンモニウムイオン類、テトラメチルホスホニウムイオン、トリエチルメチルホスホニウムイオン、テトラエチルホスホニウムイオン、テトラブチルホスホニウムイオンなどの四級ホスホニウムイオン類が挙げられる。

【0025】また、両イオン性界面活性剤としては、ドデシルジメチルアンモニオプロパンカルボキシレート、3-(ジメチルドデシルアンモニオ)プロパン-1-スルホナート、3-(ドデシルメチルアンモニオ)プロパン-1-スルホナート、N-ドデシル-N,N-ジメチルグリシン、C-ドデシル-N,N-ジメチルグリシンなどが挙げられる。

【0026】〔電解条件〕Taを陽極として、定電流もしくは定電圧による電解を行うことにより、誘電体酸化皮膜（酸化タンタル）と導電性高分子の電解重合膜の同時生成を行う。また、電流値は0.1~10mA/p（ベレット）であることが望ましい。

【0027】

【実施例】（実施例1）Taベレット（2,000CV/p、20,000CV/g）を使用し、以下の工程でタンタル固体電解コンデンサを作製した。

（1）対極としてステンレス板を用い、0.1M/lのSDBS（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）、0.01M/lのPy（ピロール）水溶液中で、電流密度1mA/pで定電流電解を120分行った（終了電圧…10V）。この定電流電解により、Taベレットの表面に、酸化タンタル層（Ta₂O₅）とポリピロール層（PPy）が同時に形成された。そして、これを電極体として用い、以下の処理を行った。

（2）純水で水洗、100℃で30分乾燥

（3）カーボン、銀ペースト塗布

（4）銀接着剤で陰極リード接続

（5）エポキシ樹脂により外装、封口

（6）この固体電解コンデンサについて電気的特性を測定したところ、表1に示したように、静電容量は158μF、tanδは0.023、漏れ電流（LC）は4.8μA/6.3V、100kHzにおける等価直列抵抗（ESR）は45mΩであった。また、容量出現率（電解質溶液中での誘電体を有する電極の静電容量を100

%とした場合）は79%であった。

【0028】（実施例2）実施例1と同様のTaベレットを使用し、以下の工程でタンタル固体電解コンデンサを作製した。

（1）対極としてステンレス板を用い、0.1M/lのDBSA（ドデシルベンゼンスルホン酸）、0.01M/lのAn（アニリン）水溶液中で、電流密度1mA/pで定電流電解を120分行った（終了電圧…20V）。この定電流電解により、Taベレットの表面に、酸化タンタル層（Ta₂O₅）とポリアニリン層（PAN）が同時に形成された。そして、これを電極体として用い、以下の処理を行った。

（2）純水で水洗、100℃で30分乾燥

（3）カーボン、銀ペースト塗布

（4）銀接着剤で陰極リード接続

（5）エポキシ樹脂により外装、封口

（6）この固体電解コンデンサについて電気的特性を測定したところ、表1に示したように、静電容量は76μF、tanδは0.039、漏れ電流（LC）は6.4μA/10V、100kHzにおける等価直列抵抗（ESR）は63mΩであった。

【0029】（実施例3）実施例1と同様のTaベレットを使用し、以下の工程でタンタル固体電解コンデンサを作製した。

（1）対極としてステンレス板を用い、0.1M/lのBNS（ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム）、0.01M/lのEDT水溶液中で、電流密度1mA/pで定電流電解を120分行った（終了電圧…10V）。この定電流電解により、Taベレットの表面に、酸化タンタル層（Ta₂O₅）とポリエチレンジオキシチオフェン層（PEDT）が同時に形成された。そして、これを電極体として用い、以下の処理を行った。

（2）純水で水洗、100℃で30分乾燥

（3）カーボン、銀ペースト塗布

（4）銀接着剤で陰極リード接続

（5）エポキシ樹脂により外装、封口

（6）この固体電解コンデンサについて電気的特性を測定したところ、表1に示したように、静電容量は162μF、tanδは0.027、漏れ電流（LC）は3.8μA/6.3V、100kHzにおける等価直列抵抗（ESR）は21mΩであった。

【0030】（比較例1）実施例1と同じTaベレットを使用し、以下の工程でタンタル固体電解コンデンサを作製した。

（1）0.5%リン酸水溶液中、室温で20Vまで化成

（2）30%硝酸マンガ水溶液中にベレットを浸漬

（3）250℃、10分焼成（予備導電層としてMnO₂を形成）

（4）0.5%リン酸水溶液中、室温で20V修復化成

（5）対極としてステンレス板を用い、0.04M/l

10

20

30

40

50

のナフタレンスルホン酸ナトリウム、0.05M/lのPy(ピロール)水溶液中にて、ステンレスワイヤーを外部電極(陽極)として、電流密度1mA/cm²で定電流電解を60分行った。この定電流電解により、二酸化マンガンを経由してポリピロール層(PPy)が形成された。そして、これを電極体として用い、以下の処理を行った。

(6) 純水で水洗、100℃で30分乾燥

(7) カーボン、銀ペースト塗布

(8) 銀接着剤で陰極リード接続

(9) エポキシ樹脂により外装、封口

(10) この固体電解コンデンサについて電気的特性を測定したところ、表1に示したように、静電容量は86μF、tanδは0.026、漏れ電流(LC)は2.8μA/10V、100kHzにおける等価直列抵抗(ESR)は53mΩであった。

【0031】(比較例2)実施例2と同じTaベレットを使用し、以下の工程でタンタル固体電解コンデンサを作製した。

(1) 0.5%リン酸水溶液中、室温で20Vまで化成

(2) 30%硝酸マンガン水溶液中にベレットを浸漬

(3) 250℃、10分焼成

(4) 0.5%リン酸水溶液中、室温で20V修復化成

(5) (2)~(4)を10回繰り返すことにより、Taベレットの表面に、酸化タンタル層(Ta₂O₅)が形成され、その上に固体電解質層として二酸化マンガン層が形成された。そして、これを電極体として用い、以下の処理を行った。

(6) カーボン、銀ペースト塗布

(7) 銀接着剤で陰極リード接続

(8) エポキシ樹脂により外装、封口

* 【表1】

	Cap(μF)	tan δ	LC(μA)	ESR(mΩ) at 100kHz	容量出現率 (%)
実施例1	158	0.023	4.8/6.3V	45	79
実施例2	76	0.039	6.4/10V	63	
実施例3	162	0.027	3.8/6.3V	21	
比較例1	86	0.026	2.8/10V	53	
比較例2	94	0.043	1.6/10V	105	
比較例3	61	0.052	9.5/6.3V	74	61

【0034】表1から明らかなように、Taベレットを用いた実施例1とAlエッチド箔を用いた比較例3の容量出現率を比較すると、実施例1の方が大きくなっている。この理由は、以下の通りであると考えられる。すなわち、電極が金属箔状の場合は、誘電体の面積を拡大するために、通常、金属箔にエッチング処理が施されるが、エッチングされた部分と金属箔の残りの芯の部分とは、電気伝導度が異なる。また、エッチングされた金

* (9) この固体電解コンデンサについて電気的特性を測定したところ、表1に示したように、静電容量は94μF、tanδは0.043、漏れ電流(LC)は1.6μA/10V、100kHzにおける等価直列抵抗(ESR)は105mΩであった。

【0032】(比較例3)リード線付きのAlエッチド箔(水浴容量100μF/cm²、10Vで化成した場合)1cm²を使用し、以下の工程でアルミ固体電解コンデンサを作製した。

(1) 対極としてステンレス板を用い、0.1M/lのSDBS(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)、0.05M/lのPy(ピロール)水溶液中で、電流密度1mA/cm²で定電流電解を60分行った(終了電圧…10V)。この定電流電解により、Alエッチド箔の表面に、酸化アルミニウム層(Al₂O₃)とポリピロール層(PPy)が同時に形成された。そして、これを電極体として用い、以下の処理を行った。

(2) 純水で水洗、100℃で30分乾燥

(3) カーボン、銀ペースト塗布

(4) 銀接着剤で陰極リード接続

(5) エポキシ樹脂により外装、封口

(6) この固体電解コンデンサについて電気的特性を測定したところ、表1に示したように、静電容量は61μF、tanδは0.052、漏れ電流(LC)は9.5μA/6.3V、100kHzにおける等価直列抵抗(ESR)は74mΩであった。また、容量出現率は61%であった。

【0033】[比較結果]上記の各製造方法を用いて得られた固体電解コンデンサについて、その製品特性を調べた結果を表1に示した。

* 【表1】

属箔の表面のエッチングの状態は完全に均一ではなく、エッチングの進んだところと、あまりエッチングされていないところとが存在するため、エッチングされた金属箔の厚み方向の電気伝導度にはムラがある。

【0035】このように、エッチングされた金属箔の電気伝導度にはムラがあるため、同時生成の際に電圧を印加した場合に、電流密度にムラが生ずる。その結果、生成する酸化皮膜と導電性高分子の量が不均一となり、酸

化皮膜上に生成される導電性高分子の状態がばらつき、容量出現率が低下すると考えられる。

【0036】これに対して、タンタル焼結体を用いた実施例1の場合は、エッチングが不要であるため、焼結体表面において、厚み方向に電気伝導度にムラが生じるということがなく、電流分布が均一となる。したがって、電解重合膜を均一に形成することができるため、高い容量出現率が得られたと考えられる。このように、誘電体酸化皮膜と導電性高分子の同時生成においては、タンタル焼結体の方が金属箔より有利であることが示された。

【0037】次に、導電性高分子モノマーとしてピロールを用いた実施例1と比較例1とを比較すると、静電容量は実施例1の方が比較例1に比べて約2倍となった。また、実施例1の方が製造工程は大幅に簡略化されている。このことから、Taペレットの表面に誘電体酸化皮膜と導電性高分子を同時に形成した実施例1の方が、Taペレットの表面に形成された誘電体酸化皮膜の上に、*

* 二酸化マンガンを介して導電性高分子層を形成した比較例1より有効であることが示された。

【0038】さらに、無機電解質である二酸化マンガンを介した比較例2は、100kHzにおける等価直列抵抗(ESR)が、有機電解質を用いた実施例1～3あるいは比較例1、3に比べて非常に高い値を示した。このことから、固体電解質としては、導電性高分子ポリマーの方が有効であることが示された。

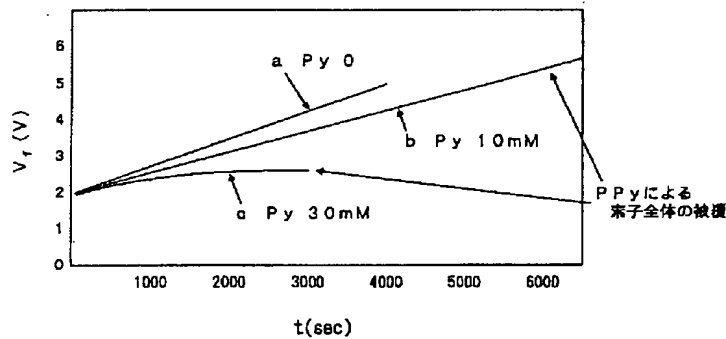
【0039】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、陽極酸化皮膜層と導電性ポリマー層との同時生成が可能で、優れた容量出現率が得られるタンタル固体電解コンデンサ及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】タンタル焼結体を用いた場合に、Py(ピロール)の濃度がTa陽極酸化に及ぼす影響について検討した結果を示す図

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H01G 9/00

識別記号

FI

H01G 9/02

9/24

テーマコード(参考)

331E

B

A